

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-283933

(43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.Cl.

G01N 23/223

G01T 1/36

(21)Application number : 11-085887

(71)Applicant : JEOL LTD
NIPPON DENSHI ENG KK

(22)Date of filing : 29.03.1999

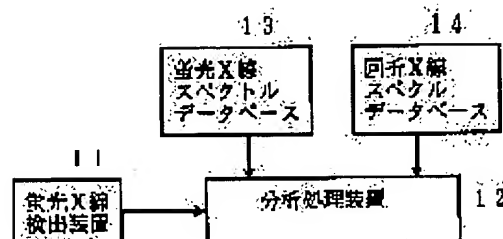
(72)Inventor : KOSEKI MASAHIKO

(54) FLUORESCENT X-RAY ANALYZER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve qualitative analysis precision, quantitative analysis precision and qualitative repeatability, by removing a diffracted X-ray by a software method.

SOLUTION: In this fluorescent X-ray analyzer for applying an X-ray to a sample, for detecting a fluorescent X-ray emitted from the sample by an energy dispersion type detector 11, and for measuring a content rate of an element composing the sample from detected spectrum data, an analytical processing means 12 is installed, having a fluorescent X-ray spectrum data base 13 and a diffracted X-ray spectrum data base 14, obtained by measuring a reference sample beforehand, for referring the fluorescent X-ray spectrum data base 13 and the diffracted X-ray spectrum data base 14 relative to the measured fluorescent X-ray spectrum data, and for thereby comparing and operating an overlap between each fluorescent X-ray and an overlap between the fluorescent X-ray and the diffracted X-ray to separate them, and for calculating the fluorescent X-ray spectrum.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3610256

[Date of registration] 22.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-283933
(P2000-283933A)

(43)公開日 平成12年10月13日(2000. 10. 13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 1 N 23/223		G 0 1 N 23/223	2 G 0 0 1
G 0 1 T 1/36		G 0 1 T 1/36	A 2 G 0 8 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-85887

(22)出願日 平成11年3月29日(1999. 3. 29)

(71)出願人 000004271

日本電子株式会社
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(71)出願人 000232324

日本電子エンジニアリング株式会社
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(72)発明者 小関雅人

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本
電子エンジニアリング株式会社内

(74)代理人 100092495

弁理士 蛭川 昌信 (外7名)

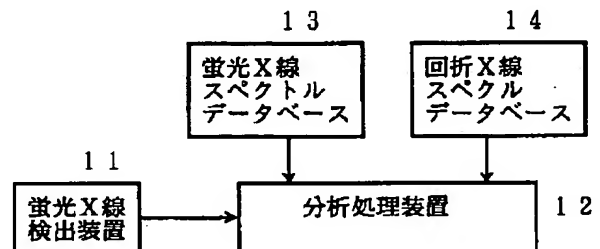
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蛍光X線分析装置

(57)【要約】

【課題】 ソフトウェア的に回折X線を取り除き、定性分析精度、定量分析精度、定量再現性を向上させる。

【解決手段】 試料にX線を照射し、試料から発する蛍光X線をエネルギー分散型検出器11で検出し、検出されたスペクトルデータから試料を構成している元素の含有量を測定する蛍光X線分析装置において、予め標準試料によって測定して得た蛍光X線スペクトルデータベース13と回折X線スペクトルデータベース14を有し、測定した蛍光X線スペクトルデータに対し、前記蛍光X線スペクトルデータベース13、回折X線スペクトルデータベース14を参照し、蛍光X線同士の重なり、蛍光X線と回折X線との重なりを比較演算して分離し、蛍光X線スペクトルを算出する分析処理手段12を備えるようにしたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 試料に X 線を照射し、試料から発する蛍光 X 線をエネルギー分散型検出器で検出し、検出されたスペクトルデータから試料を構成している元素の含有量を測定する蛍光 X 線分析装置において、予め標準試料によって測定して得た蛍光 X 線スペクトルデータベースと回折 X 線スペクトルデータベースを有し、測定した蛍光 X 線スペクトルデータに対し、前記蛍光 X 線スペクトルデータベース、回折 X 線スペクトルデータベースを参照し、蛍光 X 線同士の重なり、蛍光 X 線と回折 X 線との重なりを比較演算して分離し、蛍光 X 線スペクトルを算出する分析処理手段を備えたことを特徴とする蛍光 X 線分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は試料に X 線を照射し、試料から発する蛍光 X 線を測定して試料を構成している元素の含有量を求める蛍光 X 線分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】図 1 はエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置の構成を示す図である。X 線管用高圧電源 1 より真空管の一種である X 線管 2 に高速電子を衝突させ、発生した 1 次 X 線を試料 3 に照射する。このとき発生する X 線のエネルギー分布は図 2 に示すようにターゲットの材質に応じた特性 X 線が連続 X 線に重畳した分布となる。試料 3 からは色々の蛍光 X 線が発生し、これを半導体検出器 4 で検出する。半導体検出器 4 には検出器用高圧電源 5 から電圧が印加されている。半導体検出器 4 の出力は階段波状になり、階段の各 1 段が X 線を検出していることを示し、各段の高さが波長、即ちエネルギーを表している。パルスプロセッサ 6 では、階段の各段をその高さに比例したパルスに変換し、ADC 7 では 1 つのパルス

$$FeK\alpha = A \times FeK\alpha p + B \times MnK\beta p$$

のように表すことができる。この関係は図 4 のスペクトラムの各エネルギーポイントについて成立するので、複数の点について (1) 式を求め、これを解くことにより、定数 A、B が求められ、その結果純粋なスペクトルを求めることができ、定量分析が行われる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、図 1 に示したエネルギー分散型 X 線分析装置においては、1 次 X 線には連続 X 線が含まれており、得られるスペクトルデータには試料から発せられる蛍光 X 線以外にブラッグの条件を満たした回折 X 線が含まれるため、定性分析の精度、定量分析の精度、定量再現性の悪化の要因となる。

【0007】検出される蛍光 X 線に回折 X 線が含まれることを避けるためには、例えば、

① 1 次 X 線を単色化する。

② 試料への入射角、取り出し角を変更する。

等のことが考えられる。しかし、①の対策は有用ではあ

毎にその高さをデジタルデータに変換する。1 つのパルスが変換されると、データメモリ 8 でパルスの高さに応じた位置に 1 を加算し、その結果、横軸に蛍光 X 線エネルギー、縦軸に量を表すスペクトラムが生成され、コンピュータシステム 9 でその内容を読みだすことにより、定性分析、定量分析を行って表示する。

【0003】図 3 はステンレス (sus304) を測定した時のスペクトルデータを示す図であり、横軸はエネルギー、縦軸は元素の含有量に対応している。一方、コンピュータ内には予め各元素特有の蛍光 X 線のエネルギー、その強度がデータベース化して保存されており、図 3 のスペクトルデータと比較することにより、あるピークがどの元素の蛍光 X 線かを判断し、試料に含まれる元素を特定することができる。例えば、図 3 のスペクトラムで、1 番強いピークが 6.4 keV にあることが分かり、データベースから 6.4 keV の蛍光 X 線を調べると、Fe の蛍光 X 線のうち K α 線であることが分かる。

【0004】こうして定性分析を行った後、その元素がどの程度含まれているかの定量分析が行われる。定性分析された元素の強度を算出する場合、スペクトラムのエネルギーの上限と下限を指定し、その範囲内の値を積分すれば良い。しかし、実際にはバックグラウンドがあり、蛍光 X 線同士が重なることもあって単純に求められない。例えば、図 3 において、実際には MnK α には CrK β が、FeK α には MnK β が重なっている。

【0005】このように蛍光 X 線同士が重なっている時は、それぞれの元素の純粋なスペクトラムを測定したデータベースを用い、これと比較演算して正確な積分強度を算出する。例えば、図 4 において、FeK α と MnK β とが重なっている場合、それぞれの純粋なスペクトルを FeK α p、MnK β p とすると、FeK α は、

$$\cdots \cdots (1)$$

るが、そのための機構を追加するため装置が大がかりとなり、X 線のパスが長く、また一定波長のみ取り出すため X 線強度の大幅な低下があり、それを補うためには X 線源を数倍～数十倍以上強度を上げなければならず、装置の大型化、高価格化が避けられない。②については、試料によって回折 X 線の出る波長が違うため、入射角、取り出し角を任意の位置に設定できなければならないが、やはり装置の大型化、高価格化が避けられない。

【0008】本発明は上記課題を解決するためのもので、ソフトウェア的に回折 X 線を容易に取り除き、定性分析精度、定量分析精度、定量再現性を向上させることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、試料に X 線を照射し、試料から発する蛍光 X 線をエネルギー分散型検出器で検出し、検出されたスペクトルデータから試料を

構成している元素の含有量を測定する蛍光X線分析装置において、予め標準試料によって測定して得た蛍光X線スペクトルデータベースと回折X線スペクトルデータベースを有し、測定した蛍光X線スペクトルデータに対し、前記蛍光X線スペクトルデータベース、回折X線スペクトルデータベースを参照し、蛍光X線同士の重なり、蛍光X線と回折X線との重なりを比較演算して分離し、蛍光X線スペクトルを算出する分析処理手段を備えたことを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。図5は本発明の蛍光X線分析装置の装置構成を示すブロック図である。蛍光X線検出装置11は試料にX線を照射し、試料から発生するX線を検出する。分析処理装置12は標準試料について予め求めた蛍光X線スペクトルデータベース13、回折X線スペクトルデータベース14を参照し、検出されたスペクトルから蛍光X線同士の重なり、回折X線との重なりを評価分析し、純粋なスペクトルを算出する機能を備えている。

【0011】例えば、図6に示すようなスペクトルデータが得られたと仮定し、ピーク①～④は蛍光X線のピーク、⑤は回折X線としたとき、①～③の強度は元素の量を表すデータとしてそのまま用いられるが、④のピークについては⑤の影響で誤差を伴ってしまう。⑤のピークが常に一定であれば、その誤差を考慮に入れることが可能であるが、同じ試料であっても1次X線の当たる位置や試料の面内回転位置によってもその強度が変わることが

$$TiK\alpha = A \times TiK\alpha_p + B \times \text{回折線}$$

$TiK\alpha_p$ は純粋なスペクトル、A、Bは定数である。

(2)式は回折線と蛍光X線が重なっている各点において成立するので、これを複数の点について求め、これらの式を解くことにより定数A、Bが求められ、これにより回折X線を除去した蛍光X線強度を求めることができる。

【0014】なお、本発明の適用できる条件としては、厳密には、予め回折X線のでる場所が分かる試料でなければならない。従って、全くの未知試料では適用は難しいが、品質管理等の管理分析では、予め分かっている、あるいは判断することが容易であるのが普通であり、しかも、定量再現性が強く要求されるので、本発明を適用するには最適である。

【0015】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、蛍光X線スペクトルデータベースの以外に、回折X線のピークプロファイルをデータベース化して記憶させ、蛍光X線強度を算出するときにこれらデータベースを参照して蛍光X線同士の重なり、回折X線の寄与を取り除くことができるので、蛍光X線の強度を正確に計算でき、定量精度、再現性を飛躍的に向上させることが可能となる。

多い。図2に示したように、1次X線は連続X線であるため、どこかの波長が回折条件を満たす可能性が非常に高い。試料が粉末であればあらゆる結晶面の回折線が出ることが推定され、結晶粒が分布しているような試料ではそれぞれ箇所により回折線が出たり出なかったりする。

【0012】図7はA1中の微量Tiと回折線の重なりを試料位置を変えて測定した例を示す図である。図7の例では、5ヶ所の位置において測定した例を示し、A1(1, 1, 1)回折線、A1(2, 2, 0)回折線の強度をみると明らかに、試料位置によって大幅に強度が変化し、これにTiK α 、TiK β が重なるため、微量Tiの分析を正確に行う事は困難である。

【0013】しかし、回折X線⑤のピークプロファイル自身は変化しないので、これを回折X線スペクトルデータベース14として持っておき、このデータとの比較により回折X線⑤を除外し、正確に蛍光X線の強度を求めることが可能である。そこで、本発明では、回折X線スペクトルデータベース14を持つことにより、従来行われている蛍光X線同士の重なりを蛍光X線スペクトルデータベースを用いて評価することと同様の方法により、回折X線の強度を除去する。例えば、図8に示すように、予めTiの入っていないA1の標準試料を測定して回折線のスペクトルデータを求めてデータベース化しておく。図7の例においては、A1(2, 0, 0)の回折線とTiK α の蛍光X線とが重なっており、これを分離するため、(1)式と同様な次式(2)を使用する。

$$(2, 0, 0) \quad \dots (2)$$

【図面の簡単な説明】

【図1】 従来のエネルギー分散型蛍光X線分析装置に構成を示す図である。

【図2】 X線管で発生するエネルギー分布を示す図である。

【図3】 ステンレスを測定した時のスペクトルデータを示す図である。

【図4】 蛍光X線同士の重なりを分離する方法を説明する図である。

【図5】 本発明の蛍光X線分析装置の装置構成を示すブロック図である。

【図6】 回折X線との重なりがあるスペクトルデータの例を示す図である。

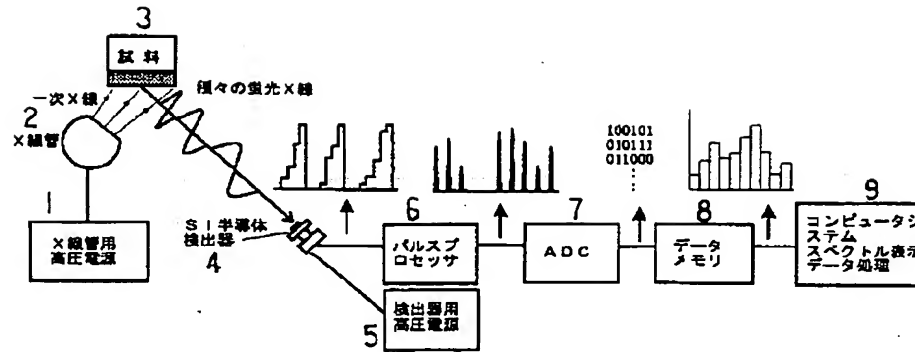
【図7】 A1中の微量Tiと回折線の重なりを試料位置を変えて測定した例を示す図である。

【図8】 Tiの入っていないA1の標準試料の回折線のスペクトルデータを示す図である。

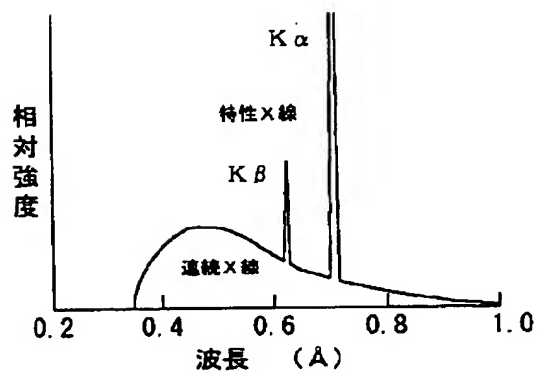
【符号の説明】

11…蛍光X線検出装置、12…分析処理装置、13…蛍光X線スペクトルデータベース、14…回折X線スペクトルデータベース。

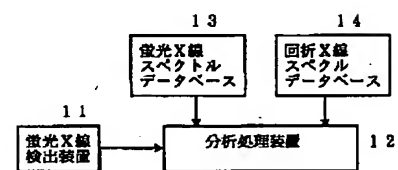
【図1】



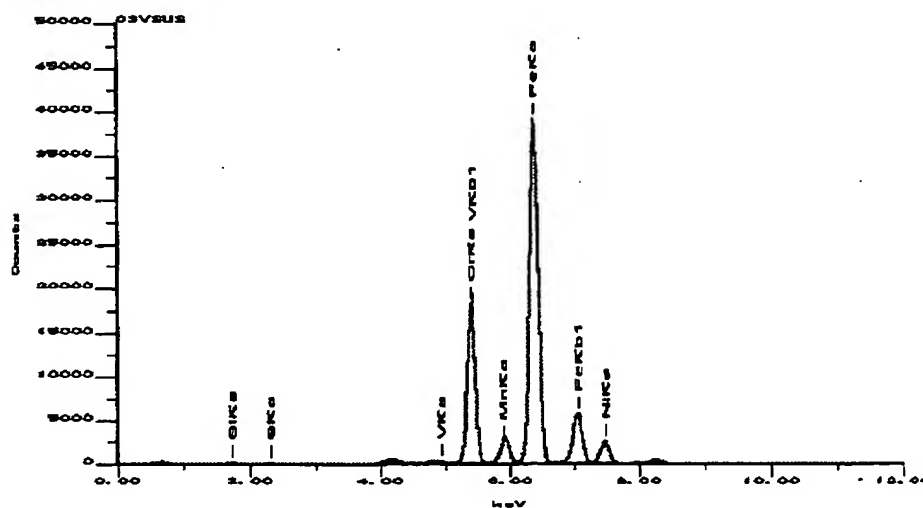
【図2】



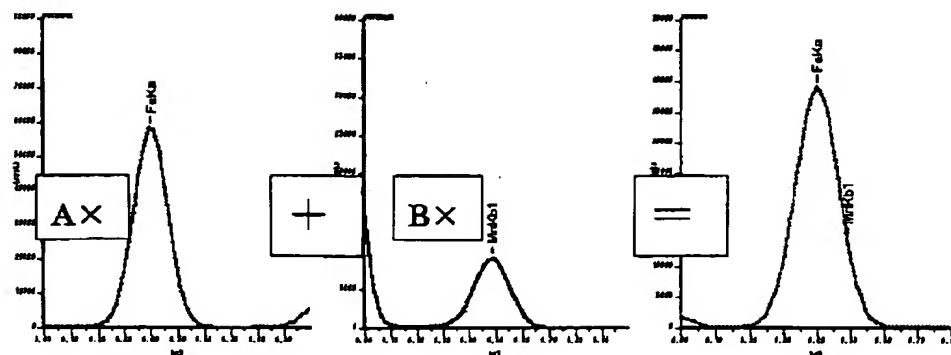
【図5】



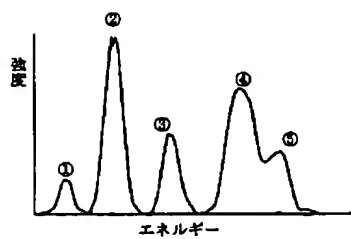
【図3】



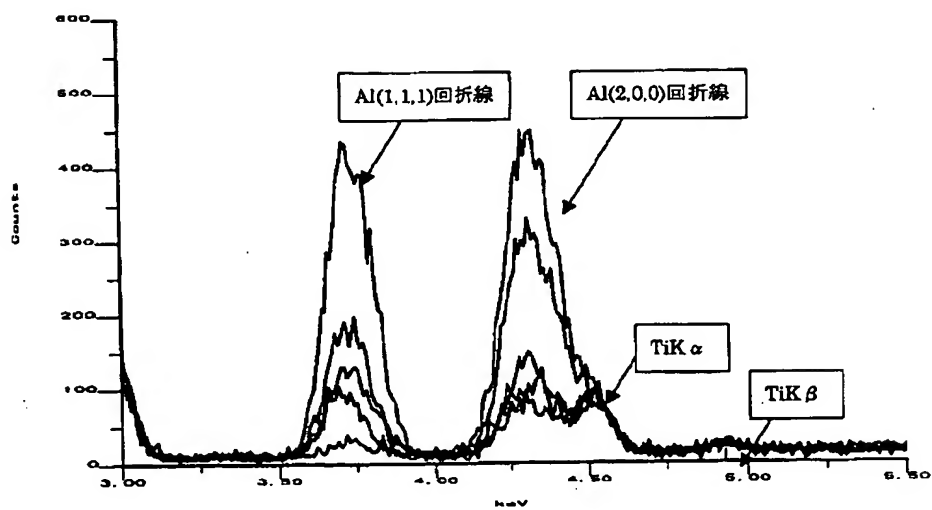
【図4】



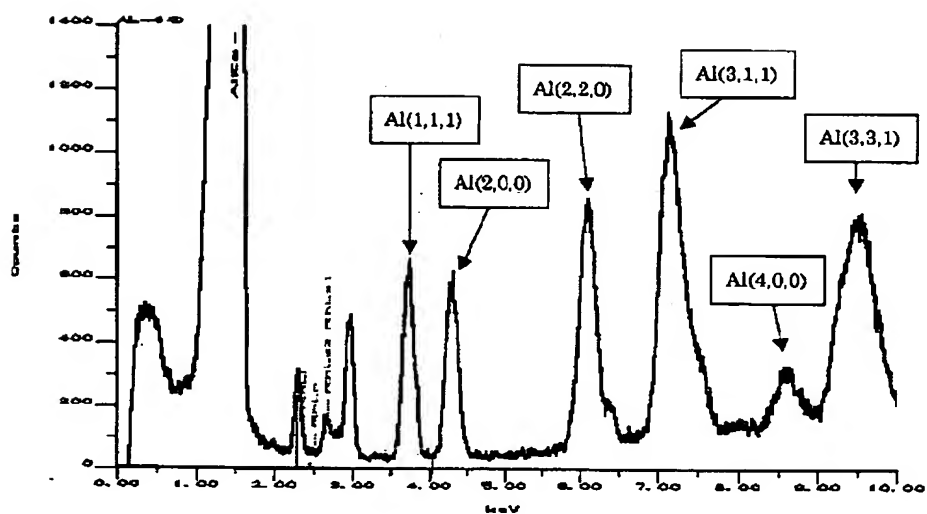
【図6】



【図7】



【図 8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 BA18 CA01 FA01
 FA17 GA01 KA01 NA06 NA15
 NA17
 2G088 EE29 FF02 GG21 LL30 .